



Europäisches Patentamt
Europ an Patent Office
Office européen des brevets



(11) Publication number : 0 441 512 B1

(12)

EUROPEAN PATENT SPECIFICATION

(45) Date of publication of patent specification :
04.05.94 Bulletin 94/18

(21) Application number : 91300645.8

(22) Date of filing : 29.01.91

(51) Int. Cl.⁶ : B01J 20/26, C08F 220/00,
C02F 1/50, A01N 25/10,
A01K 85/00, C10L 5/00,
B01D 46/00, C09K 3/10,
B41M 5/00, B01D 15/00,
B41M 5/30

(54) Oil- absorbent polymer and use therefor.

(30) Priority : 29.01.90 JP 15994/90
16.02.90 JP 33635/90
22.03.90 JP 69797/90
04.04.90 JP 88131/90
09.05.90 JP 117705/90
08.06.90 JP 148669/90
08.06.90 JP 148670/90
20.06.90 JP 159923/90
03.08.90 JP 205100/90
03.08.90 JP 205101/90
08.10.90 JP 270097/90

(43) Date of publication of application :
14.08.91 Bulletin 91/33

(45) Publication of the grant of the patent :
04.05.94 Bulletin 94/18

(84) Designated Contracting States :
AT BE CH DE FR GB IT LI NL

(56) References cited :
FR-A- 2 153 358
FR-A- 2 513 895

(73) Proprietor : NIPPON SHOKUBAI CO., LTD.
1-1, Koraibashi, 4-chome
Chuo-ku, Osaka (JP)

(72) Inventor : Yoshiyuki, Hozumi
951-V-302, Shishigayacho, Tsurumi-ku
Yokohama-shi, Kanagawa-ken (JP)
Inventor : Toru, Inaoka
Idogayaryo, 2-6-1, Nagataki, Minami-ku
Yokohama-shi, Kanagawa-ken (JP)
Inventor : Tomoki, Gomi
951-B-202, Shishigayacho, Tsurumi-ku
Yokohama-shi, Kanagawa-ken (JP)
Inventor : Takakiyo, Goto
985-6, Kamiiidacho, Izumi-ku
Yokohama-shi, Kanagawa-ken (JP)
Inventor : Toru, Uno
Shishigayaryo, 955-2, Shishigayacho,
Tsurumiku
Yokohama-shi, Kanagawa-ken (JP)
Inventor : Kenji, Rakutani
951-A-102, Shishigayacho, Tsurumi-ku
Yokohama-shi, Kanagawa-ken (JP)

(74) Representative : Rees, David Christopher et al
Kilburn & Strode 30 John Street
London WC1N 2DD (GB)

EP 0 441 512 B1

Note : Within nine months from the publication of the mention of the grant of the European patent, any person may give notice to the European Patent Office of opposition to the European patent granted. Notice of opposition shall be filed in a written reasoned statement. It shall not be deemed to have been filed until the opposition fee has been paid (Art. 99(1) European patent convention).

floating oil was evaluated in accordance with the following scale.

○ : Complete absence of residual heavy oil on water top

Δ : Presence of only a few spots of residual heavy oil on water top

5 × : Presence of conspicuous amount of residual heavy oil on water top

The results are shown in Table 24.

Table 24

Oil-absorbent material	Recovery of floating oil
Oil-absorbent material (5)	○
Oil-absorbent material (6)	○
Oil-absorbent material (7)	○
Oil-absorbent material for comparison (4)	×
Oil-absorbent material for comparison (5)	×
Oil-absorbent material for comparison (6)	Δ
Polypropylene non-woven fabric	×

Claims

1. A swellable oil-absorbent agent formed of a cross-linked polymer (P) obtained by polymerising a monomer component comprising: 90 to 99.99% by weight of a monomer possessing one polymerisable unsaturated group in its molecular unit and having as a main moiety representing at least 50% by weight thereof an alkyl (meth)acrylate the alkyl group of which has 10 to 16 carbon atoms; and 0.001 to 10% by weight of a cross-linkable monomer possessing at least two polymerisable unsaturated groups in the molecular unit thereof; the total of the amount of the polymerisable monomer and that of the cross-linkable monomer being 100% by weight.
2. A substrate for underwater gradual release of a chemical agent which comprises said cross-linked polymer according to Claim 1.
3. An underwater antifouling agent composition which comprises said cross-linked polymer according to Claim 1 and an antifouling component.
4. A composition according to Claim 3, wherein an amount of said cross-linked polymer is 2 to 80% by weight to 20 to 98% by weight of said antifouling component.
5. A gel-like aromatic agent composition formed by causing an aromatic component to be incorporated in said cross-linked polymer according to Claim 1.
6. A composition according to Claim 5, wherein an amount of said cross-linked polymer is 2 to 40% by weight to 60 to 98% by weight of said aromatic component.
7. A gel-like insectifugal, insecticidal, and fungicidal composition which comprises said cross-linked polymer according to Claim 1 and a volatile effective component containing at least one chemical agent selected from the group consisting of insectifuges, insecticides, and fungicides.

8. A composition according to Claim 7, wherein an amount of said cross-linked polymer is 2 to 40% by weight to 60 to 98% by weight of said volatile effective component.
- 5 9. A fish-luring composition which comprises said cross-linked polymer according to Claim 1 and a fish-luring substance.
- 10 10. A composition according to Claim 9, wherein an amount of said cross-linked polymer is 2 to 70% by weight to 30 to 98% by weight of said fish-luring substance.
- 10 11. A solid fuel composition which comprises said cross-linked polymer according to Claim 1 and a liquid fuel component.
- 12 12. A composition according to Claim 11, wherein an amount of said cross-linked polymer is 2 to 50% by weight to 50 to 98% by weight of said liquid fuel component.
- 15 13. An oil-absorbing composite having carried on a substrate said cross-linked polymer according to Claim 1.
- 14 14. An oil-absorbent material depositing said cross-linked polymer according to Claim 1 on a hydrophobic porous substrate.
- 15 15. A material according to Claim 14, wherein a ratio of said cross-linked polymer is 100 parts by weight of said hydrophobic porous substrate is 10 to 500 parts by weight.
- 25 16. An oil-mist filter which comprises supporting said cross-linked polymer according to Claim 1 on a porous substrate.
- 17 17. A filter according to Claim 16, wherein a ratio of said cross-linked polymer is 2 to 200 parts by weight to 100 parts by weight of said porous substrate.
- 30 18. A thermosensitive recording material which comprises containing said cross-linked polymer according to Claim 1 on a substrate provided with a thermosensitive colouring layer or in a thermosensitive colouring layer.
- 35 19. A material according to Claim 18, wherein an amount of said cross-linked polymer is 0.1 to 100% by weight based on said thermosensitive layer.
- 20 20. A pressure-sensitive recording sheet which comprises containing said cross-linked polymer according to Claim 1 on a substrate provided with a developer layer or in a developer layer.
- 40 21. A sheet according to Claim 20, wherein an amount of said cross-linked polymer is 0.1 to 100% by weight based on said developer layer.
- 22 22. An oil-sealing material which comprises dispersing said cross-linked polymer according to Claim 1 into at least one substrate selected from the group consisting of a thermoplastic resin and an elastomer.
- 45 23. An oil sealing material according to Claim 22, wherein an amount of said cross-linked polymer is 1 to 75% by weight to 25 to 99% by weight of said substrate.
- 24 24. A paper suitable for printing which comprises containing said cross-linked polymer according to Claim 1.
- 50 25. A paper according to Claim 24, wherein said cross-linked polymer is contained in an amount of 0.1 to 20% by weight based on said paper.
- 26 26. An oil-absorbent pack which comprises particles of said cross-linked polymer according to Claim 1 which is packed in a bag made of a hydrophobic porous cloth.
- 55 27. An oil-absorbent pack according to Claim 26, wherein particle diameter of said particles is 0.01 to 2mm.
- 28 28. A method for manufacturing an oil-absorbent material which comprises impregnating a monomer component comprising 90 to 99.999% by weight of a monomer having as a main moiety thereof an alkyl

(meth)acrylate the alkyl group of which has 10 to 16 carbon atoms and possessing one polymerisable unsaturated group in the molecular unit thereof and 0.001 to 10% by weight of a cross-linkable monomer possessing at least two polymerisable unsaturated groups in the molecular unit thereof (providing that the total of the amount of the polymerisable monomer and that of the cross-linkable monomer is 100% by weight) with a hydrophobic porous substrate, dipping said impregnated substrate into a water bath, and polymerising said monomer component thereby supporting said cross-linked polymer according to Claim 1 on said hydrophobic porous substrate.

29. A method for the removal of an oil component dissolved in water, which method comprises mixing the said cross-linked polymer according to Claim 1 as an underwater absorbent for dissolved oil with a body of water having the oil component dissolved therein thereby causing the absorbent to absorb and retain therein the dissolved oil component.

15

Patentansprüche

1. Quellbares, ölabsorbierendes Mittel, gebildet aus einem vernetzten Polymeren (P), erhalten durch Polymerisation einer monomeren Komponente, die 90 bis 99,99 Gew.% eines Monomeren, das in seiner Moleküleinheit eine polymerisierbare ungesättigte Gruppe und als Hauptteil, der zumindest 50 Gew.% ausmacht, ein Alkyl(meth)acrylat aufweist, dessen Alkylgruppen 10 bis 16 Kohlenstoffatome besitzen, sowie 0,001 bis 10 Gew.% eines vernetzbaren Monomeren mit zumindest zwei polymerisierbaren ungesättigten Gruppen in seiner Moleküleinheit umfaßt, wobei die Summe der Menge an polymerisierbaren Monomeren und an dem vernetzbaren Monomeren 100 Gew.% beträgt.
2. Ein Substrat zur allmählichen Freigabe eines chemischen Mittels unter Wasser, welches das vernetzte Polymere gemäß Anspruch 1 umfaßt.
3. Eine Zusammensetzung mit einem Unterwasserschutzmittel, welche das vernetzte Polymer gemäß Anspruch 1 und eine Schutzmittelkomponente umfaßt.
4. Zusammensetzung gemäß Anspruch 3, worin eine Menge an dem vernetzten Polymeren 2 bis 80 Gew.% ist, auf 20 bis 98 Gew.% der Schutzmittelkomponente.
5. Gelähnliche Zusammensetzung mit einem aromatischen Mittel, gebildet durch Einverleibung einer aromatischen Komponente in das vernetzte Polymere gemäß Anspruch 1.
6. Zusammensetzung gemäß Anspruch 5, worin eine Menge an dem vernetzten Polymeren 2 bis 40 Gew.% auf 60 bis 98 Gew.% an der aromatischen Komponente beträgt.
7. Gelartige insektifuge, insektizide und fungizide Zusammensetzung, welche das vernetzte Polymere gemäß Anspruch 1 sowie eine flüchtige wirksame Verbindung umfaßt, die zumindest ein chemisches Mittel enthält, ausgewählt aus der Gruppe, die aus Insektifugen, Insektiziden und Fungiziden besteht.
8. Zusammensetzung gemäß Anspruch 7, worin eine Menge an dem vernetzten Polymeren 2 bis 40 %, auf 60 bis 98 Gew.% der flüchtigen wirksamen Komponente, beträgt.
9. Fischködernde Zusammensetzung, welche das vernetzte Polymere gemäß Anspruch 1 und eine fischködernde Substanz umfaßt.
10. Zusammensetzung gemäß Anspruch 9, worin eine Menge an dem vernetzten Polymere 2 bis 70 Gew.%, auf 30 bis 98 Gew.% der fischködernden Substanz, ist.
11. Feste Brennstoffzusammensetzung, welche das vernetzte Polymere gemäß Anspruch 1 und eine flüssige Brennstoffkomponente umfaßt.
12. Zusammensetzung gemäß Anspruch 11, worin eine Menge an dem vernetzten Polymeren 2 bis 50 %, auf 50 bis 98 Gew.% der flüssigen Brennstoffkomponente, ist.
13. Ölabsorbierende Zusammensetzung, bei der das vernetzte Polymere gemäß Anspruch 1 auf einem Substrat getragen wird.

14. Ölabsorbierendes Material, bei dem das vernetzte Polymere gemäß Anspruch 1 auf einem hydrophoben porösen Substrat abgelagert ist.
- 5 15. Material gemäß Anspruch 14, bei dem ein Verhältnis von dem vernetzten Polymeren 100 Gewichtsteile zu 10 bis 500 Gewichtsteilen des hydrophoben porösen Substrats beträgt.
16. Ölnebelfilter, welcher das Tragen des vernetzten Polymeren gemäß Anspruch 1 auf einem porösen Substrat umfaßt.
- 10 17. Filter gemäß Anspruch 16, bei dem ein Gewichtsverhältnis des vernetzten Polymeren 2 bis 100 Gewichtsteile zu 100 Gewichtsteilen des porösen Substrats beträgt.
18. Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial, welches das Enthalten des vernetzten Polymeren gemäß Anspruch 1 auf einem mit einer wärmeempfindlichen, färbenden Schicht versehenen Substrat oder in einer wärmeempfindlichen, färbenden Schicht umfaßt.
- 15 19. Material gemäß Anspruch 18, bei dem eine Menge an dem vernetzten Polymeren 0,1 bis 100 Gew.%, bezogen auf die wärmeempfindliche Schicht, beträgt.
- 20 20. Druckempfindliches Aufzeichnungsblatt, welches das Enthalten des vernetzten Polymeren gemäß Anspruch 1 auf einem, mit einer Entwicklerschicht versehenen Substrat oder in einer Entwicklerschicht umfaßt.
21. Blatt gemäß Anspruch 20, bei dem eine Menge an dem vernetzten Polymeren 0,1 bis 100 Gew.%, bezogen auf die Entwicklerschicht, beträgt.
- 25 22. Öldichtendes Material, welches das Dispergieren des vernetzten Polymeren gemäß Anspruch 1 in zumindest einem Substrat umfaßt, ausgewählt aus der Gruppe, die aus einem thermoplastischen Harz und einem Elastomeren besteht.
- 30 23. Öldichtungsmaterial gemäß Anspruch 22, bei dem eine Menge an dem vernetzten Polymeren 1 bis 75 Gew.% auf, 25 bis 99 Gew.% dieses Substrats ist.
24. Druckgeeignetes Papier, welches das Enthalten des vernetzten Polymeren gemäß Anspruch 1 umfaßt.
- 35 25. Papier gemäß Anspruch 24, bei dem das vernetzte Polymere in einer Menge von 0,1 bis 20 Gew.%, bezogen auf das Papier, enthalten ist.
26. Ölabsorbierende Packung, welche Teilchen des vernetzten Polymeren gemäß Anspruch 1, das in einem Beutel aus hydrophobem porösen Textil abgefüllt ist, umfaßt.
- 40 27. Ölabsorbierende Packung gemäß Anspruch 26, bei der der Teilchendurchmesser der genannten Teilchen 0,01 bis 2 Millimeter beträgt.
28. Verfahren zur Herstellung eines ölabsorbierenden Materials, welches das Imprägnieren einer monomeren Komponente, die 90 bis 99,999 Gew.% eines Monomeren, das als Hauptteil ein Alkyl(meth)acrylat, dessen Alkylgruppe 10 bis 16 Kohlenstoffatome aufweist, und das eine polymerisierbare ungesättigte Gruppe in seiner Moleküleinheit besitzt, und 0,01 bis 10 Gew.% eines vernetzbaren Monomeren umfaßt, welches zumindest zwei polymerisierbare ungesättigte Gruppen in seiner Moleküleinheit aufweist (vorausgesetzt, daß die Summe der Menge an dem polymerisierbaren Monomeren und der Menge des vernetzbaren Monomeren 100 Gew.% beträgt) mit einem hydrophoben porösen Substrat, das Eintauchen des imprägnierten Substrats in ein Wasserbad und das Polymerisieren der monomeren Komponente umfaßt, wodurch das vernetzte Polymere gemäß Anspruch 1 auf dem hydrophoben porösen Substrat getragen wird.
- 45 29. Verfahren zum Entfernen einer in Wasser gelösten Ölkomponte, welches umfaßt Vermischen des vernetzten Polymeren gemäß Anspruch 1 als Unterwasserabsorbens für aufgelöstes Öl mit einem stehenden Gewässer, in dem die Ölkomponte gelöst ist, wodurch das Absorbens dazu gebracht wird, die gelöste Ölkomponte zu absorbieren und in ihm zurückzuhalten.
- 50 55

Revendications

1. Un agent pouvant gonfler, absorbant l'huile, formé d'un polymère réticulé (P) obtenu par polymérisation d'un composant monomère comprenant : 90 à 99,99 % en poids d'un monomère possédant un groupe insaturé polymérisable dans son motif moléculaire et ayant comme fragment principal, constituant au moins 50 % de son poids, un (méth)acrylate d'alkyle dont le groupe alkyle a 10 à 16 atomes de carbone ; et 0,001 à 10 % en poids d'un monomère réticulable possédant au moins deux groupes insaturés polymérisables dans son motif moléculaire ; le total de la quantité du monomère polymérisable et de la quantité du monomère réticulable étant de 100 % en poids.
2. Un substrat pour la libération graduelle sous l'eau d'un agent chimique, qui comprend ledit polymère réticulé selon la revendication 1.
3. Une composition d'agent antisalissure immergée, qui comprend ledit polymère réticulé selon la revendication 1 et un composant antisalissure.
4. Une composition selon la revendication 3, dans laquelle la proportion dudit polymère réticulé est de 2 à 80 % en poids pour 20 à 98 % en poids dudit composant antisalissure.
5. Une composition d'agent aromatique en gel formée par incorporation d'un composant aromatique audit polymère réticulé selon la revendication 1.
6. Une composition selon la revendication 5, dans laquelle la proportion dudit polymère réticulé est de 2 à 40 % en poids pour 60 à 98 % en poids dudit composant aromatique.
7. Une composition insectifuge, insecticide et fongicide en gel, qui comprend ledit polymère réticulé selon la revendication 1 et un composant efficace volatil contenant au moins un agent chimique choisi dans l'ensemble constitué par les insectifuges, les insecticides et les fongicides.
8. Une composition selon la revendication 7, dans laquelle la proportion dudit polymère réticulé est de 2 à 40 % en poids pour 60 à 98 % en poids dudit composant efficace volatil.
9. Une composition pour appâter les poissons, qui comprend ledit polymère réticulé selon la revendication 1 et une substance appâtant les poissons.
10. Une composition selon la revendication 9, dans laquelle la proportion dudit polymère réticulé est de 2 à 70 % en poids pour 30 à 98 % en poids de ladite substance appâtant les poissons.
11. Une composition de combustible solide, qui comprend ledit polymère réticulé selon la revendication 1 et un composant combustible liquide.
12. Une composition selon la revendication 11, dans laquelle la proportion dudit polymère réticulé est de 2 à 50 % en poids pour 50 à 98 % en poids dudit composant combustible liquide.
13. Un composite absorbant l'huile dans lequel ledit polymère réticulé selon la revendication 1 est porté sur un substrat.
14. Une matière absorbant l'huile qui comprend ledit polymère réticulé selon la revendication 1 déposé sur un substrat poreux hydrophobe.
15. Une matière selon la revendication 14, dans laquelle la proportion dudit polymère réticulé est de 10 à 500 parties en poids pour 100 parties en poids dudit substrat poreux hydrophobe.
16. Un filtre pour brouillard d'huile, qui comprend ledit polymère réticulé selon la revendication 1 porté sur un substrat poreux.
17. Un filtre selon la revendication 16, dans lequel la proportion dudit polymère réticulé est de 2 à 200 parties en poids pour 100 parties en poids dudit substrat poreux.
18. Une matière d'enregistrement thermosensible qui contient ledit polymère réticulé selon la revendication 1 disposé sur un substrat muni d'une couche colorante thermosensible ou dans une couche colorante

thermosensible.

19. Une matière selon la revendication 18, dans laquelle la proportion dudit polymère réticulé est de 0,1 à 100 % en poids relativement à ladite couche thermosensible.
20. Une feuille d'enregistrement sensible à la pression, qui contient ledit polymère réticulé selon la revendication 1 sur un substrat muni d'une couche de révélateur ou dans une couche de révélateur.
21. Une feuille selon la revendication 20, dans laquelle la proportion dudit polymère réticulé est de 0,1 à 100 % en poids relativement à ladite couche de révélateur.
22. Une matière d'étanchéité d'huile, qui comprend ledit polymère réticulé selon la revendication 1 dispersé dans au moins un substrat choisi dans l'ensemble constitué par une résine thermoplastique et un élastomère.
23. Une matière d'étanchéité d'huile selon la revendication 22, dans laquelle la proportion dudit polymère réticulé est de 1 à 75 % en poids pour 25 à 99 % en poids dudit substrat.
24. Un papier convenant à l'impression, qui contient ledit polymère réticulé selon la revendication 1.
25. Un papier selon la revendication 24, dans lequel ledit polymère réticulé est contenu en une proportion de 0,1 à 20 % en poids relativement audit papier.
26. Un paquet absorbant l'huile, qui comprend des particules dudit polymère réticulé selon la revendication 1 emballées dans un sac fait d'un tissu poreux hydrophobe.
27. Un paquet absorbant l'huile selon la revendication 26, dans lequel le diamètre desdites particules est de 0,01 à 2 mm.
28. Un procédé pour préparer une matière absorbant l'huile, qui comprend l'imprégnation d'un substrat poreux hydrophobe avec un composant monomère comprenant 90 à 99,999 % en poids d'un monomère ayant comme fragment principal un (méth)acrylate d'alkyle dont le groupe alkyle a 10 à 16 atomes de carbone et ayant un groupe insaturé polymérisable dans son motif moléculaire et 0,001 à 10 % en poids d'un monomère réticulable ayant au moins deux groupes insaturés polymérisables dans son motif moléculaire (sous réserve que le total de la quantité du monomère polymérisable et de celle du monomère réticulable soit de 100 % en poids), l'immersion dudit substrat imprégné dans un bain-marie et la polymérisation dudit composant monomère afin de fixer ledit polymère réticulé selon la revendication 1 sur ledit substrat poreux hydrophobe.
29. Un procédé pour éliminer un composant huileux dissous dans l'eau, lequel procédé comprend le mélange dudit polymère réticulé selon la revendication 1 en tant qu'absorbant immergé de l'huile dissoute avec une masse d'eau dans laquelle le composant huileux est dissous afin que l'absorbant absorbe et retienne le composant huileux dissous.